DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010917379
WPI Acc No: 1996-414330/199642
XRAM Acc No: C96-130567
XRPX Acc No: N96-348786

A printing medium - comprising a liq. absorbent base material, an ink receiving layer and a surface layer contg. ultrafine particles is useful in ink jet printing and in image forming processes

Patent Assignee: CANON KK (CANO)
Inventor: HIGUMA M; HIROSE M; KATAYAMA M; MORIYA K; NISHIOKA Y; SAKAKI M
Number of Countries: 009 Number of Patents: 006
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 732219	A2	19960918	EP 96104049	A	19960314	199642	B
EP 732219	A3	19960925	EP 96104049	A	19960314	199645	
JP 9066663	A	19970311	JP 9653387	A	19960311	199720	
EP 732219	B1	20000531	EP 96104049	A	19960314	200031	
DE 69608590	E	20000706	DE 608590	A	19960314	200039	
			EP 96104049	A	19960314		
US 6203899	B1	20010320	US 96615817	A	19960314	200118	

Priority Applications (No Type Date): JP 9653387 A 19960311; JP 9555760 A 19950315; JP 95143020 A 19950609; JP 95143022 A 19950609; JP 95143024 A 19950609; JP 95154925 A 19950621
Cited Patents: No-SR.Pub; DE 3151471; EP 379964; US 4944988
Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 732219	A2	E	33	B41M-005/00	
Designated States (Regional): AT CH DE FR GB IT LI					
EP 732219	A3			B41M-005/00	
JP 9066663	A		24	B41M-005/00	
EP 732219	B1	E		B41M-005/00	
Designated States (Regional): AT CH DE FR GB IT LI					
DE 69608590	E			B41M-005/00	Based on patent EP 732219
US 6203899	B1			B41M-005/00	

Abstract (Basic): EP 732219 A

A printing medium (I) comprises a liq.-absorbent base material (II) and an ink-receiving layer (III) comprising a pigment (IIIA), a binder (IIIB) and a cationic substance (IIIC). (III) has a surface layer (IIID) comprising cationic ultrafine particles (IV) as inorganic particles.

Also claimed is an ink-jet printing process comprising the ejection of droplets of inks (V) from the orifices (VI) of a printing head (VII) onto (I) in response to printing signals.

USE - (I) is useful in ink-jet printing and in image-forming processes.

ADVANTAGE - The surface layer of (I) has good gloss. Printing can be performed with high optical density. A large quantity of ink can be absorbed on thin coating layer therefore is suitable for use in full-colour printing.

Dwg.0/0

Title Terms: PRINT; MEDIUM; COMPRISE; LIQUID; ABSORB; BASE; MATERIAL; INK; RECEIVE; LAYER; SURFACE; LAYER; CONTAIN; ULTRAFINE; PARTICLE; USEFUL; INK ; JET; PRINT; IMAGE; FORMING; PROCESS
Derwent Class: A13; A14; A97; F09; G05; P75; T04
International Patent Class (Main): B41M-005/00
International Patent Class (Additional): B41J-002/01; B41J-002/21; D21H-019/38; D21H-019/44; D21H-027/00

File Segment: CPI; EPI; EngPI
Manual Codes (CPI/A-N): A12-W07F; F05-A06B; G05-F; G05-F03
Manual Codes (EPI/S-X): T04-G02
Polymer Indexing (PS):
<01>
001 018; R00815 G0715 G0022 D01 D12 D10 D27 D51 D53 D58 D83 F08 F07; H0000; K9643 K9621; M9999 M2700
002 018; P8093 P8082 D01 D10 D11 D50 D82 F08; M9999 M2700
003 018; ND01; Q9999 Q8786 Q8775
004 018; N9999 N7090 N7034 N7023; N9999 N7147 N7034 N7023; B9999 B5447 B5414 B5403 B5276; K9574 K9483; Q9999 Q7114-R; K9563 K9483
005 018; Cl 7A; H0157
<02>
001 018; R03882 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D76 D86 F08 F07 F24 F28 F26 F34 H0293 P0599 G3623 M2313; M9999 M2186
002 018; G0373 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89 D11 D87 D89 D88 F08 F07; R01606 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D88 F08 F07 F41 F89; H0000; K9643 K9621; P0088
003 018; G0419 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89 D11 F08 F07 D88 D90 D89; H0000; K9643 K9621; P0088
004 018; G0180 G0102 G0022 D01 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88 F08 F07 D11 D90 D92 D91; H0000; K9643 K9621; P1741
005 018; H0022 H0011; G0635 G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53 D58 D75 D86 F71; G0373 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89 D11 F16; K9643 K9621; P0088
006 018; G0464 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F70 D11 F16 D84; R00444 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F70 F93; H0022 H0011; K9643 K9621; P0088
007 018; P1707 P1694 D01; K9643 K9621; M9999 M2391
008 018; ND01; Q9999 Q8786 Q8775
009 018; N9999 N7090 N7034 N7023; N9999 N7147 N7034 N7023; B9999 B5447 B5414 B5403 B5276; K9574 K9483; Q9999 Q7114-R; K9563 K9483
<03>
001 018; P0000
002 018; ND01; Q9999 Q8786 Q8775
003 018; N9999 N7090 N7034 N7023; N9999 N7147 N7034 N7023; B9999 B5447 B5414 B5403 B5276; K9574 K9483
004 018; A999 A157-R
<04>
001 018; P0000; S9999 S1070-R
002 018; ND01; Q9999 Q8786 Q8775
003 018; B9999 B3509 B3485 B3372
<05>
001 018; R24027-R P0599 D01 D60 F35
002 018; ND01; Q9999 Q8786 Q8775
003 018; Q9999 Q7216 Q7114
<06>
001 018; P0000
002 018; ND01; Q9999 Q8786 Q8775
003 018; Q9999 Q6791
Derwent Registry Numbers: 1544-U; 1694-U; 1892-U

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) 公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平9－66663

(43)公開日　平成９年(1997)３月11日

(51)Int.Cl.⁶	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｂ４１Ｍ　5/00			Ｂ４１Ｍ　5/00	Ｂ
Ｂ４１Ｊ　2/01			Ｂ４１Ｊ　3/04	１０１Ｙ
2/21				１０１Ａ
Ｄ２１Ｈ　19/38			Ｄ２１Ｈ　1/22	Ｂ
19/44			1/28	

審査請求　未請求　請求項の数63　ＯＬ　（全 24 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8－53387

(22)出願日　平成８年(1996)３月11日

(31)優先権主張番号　特願平7－55760
(32)優先日　平７(1995)３月15日
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）
(31)優先権主張番号　特願平7－143020
(32)優先日　平７(1995)６月９日
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）
(31)優先権主張番号　特願平7－143022
(32)優先日　平７(1995)６月９日
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

(71)出願人　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目30番２号
(72)発明者　坂木　守
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　廣瀬　みふね
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　日限　昌彦
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内
(74)代理人　弁理士　若林　忠

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　記録媒体、これを用いたインクジェット記録方法及び画像形成方法

(57)【要約】
【課題】　水性インクによる記録、なかでもインクジェット記録における上述の諸要求特性をバランス良く満足し、かつ良好な表面光沢度を有し、しかも、より高い画像濃度での記録が可能な記録媒体及び該記録媒体を用いたインクジェット記録方法を提供すること。
【解決手段】　吸液性を有する基材上に、顔料、バインダー及びカチオン性物質を含むインク受容層と、無機粒子としてカチオン性超微粒子を主体として構成される表面層を設けて記録媒体を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項１】　吸液性を有する基材上に、顔料、バインダー及びカチオン性物質を含むインク受容層と、該インク受容層上に設けられ、無機粒子としてカチオン性超微粒子を主体として構成される表面層を有することを特徴とする記録媒体。

【請求項２】　前記超微粒子の粒径が、１ｎｍ～５００ｎｍの範囲にある請求項１に記載の記録媒体。

【請求項３】　前記超微粒子が、アルミナまたはアルミナ水和物である請求項１に記載の記録媒体。

【請求項４】　前記超微粒子が、表面をカチオン化されたシリカである請求項１に記載の記録媒体。

【請求項５】　表面層がカチオン性超微粒子とバインダーを含み、その割合が重量比で５０：１～１：２の範囲にある請求項１に記載の記録媒体。

【請求項６】　有機樹脂微粒子が前記表面層中に、カチオン性超微粒子１００重量部に対して０～１００重量部含まれる請求項１に記載の記録媒体。

【請求項７】　有機樹脂微粒子の粒径が、０．０１～５μｍの範囲にある請求項６に記載の記録媒体。

【請求項８】　前記表面層の７５°鏡面光沢度が４５％以上である請求項１に記載の記録媒体。

【請求項９】　前記顔料が、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物及び塩基性炭酸マグネシウムからなる群から選択される請求項１に記載の記録媒体。

【請求項１０】　顔料とバインダーの混合比が、重量基準で１０：１～１：２の範囲にある請求項１に記載の記録媒体。

【請求項１１】　カチオン性物質が、ポリアリルアミンあるいはその塩酸塩、ポリアミンスルホンあるいはその塩酸塩、ポリビニルアミンあるいはその塩酸塩及びキトサンあるいはその酢酸塩から選択される請求項１に記載の記録媒体。

【請求項１２】　カチオン性物質が、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、メチルエチルアミノエチルアクリレート、メチルエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン及びメチルエチルアミノスチレンから選択されるモノマーの重合体である請求項１に記載の記録媒体。

【請求項１３】　カチオン性物質が、ビニルピロリドンとアミノアルキルアルキレート４級塩との共重合体、アクリルアミドとアミノメチルアクリルアミド４級塩との共重合体から選択される請求項１に記載の記録媒体。

【請求項１４】　カチオン性物質がインク受容層に０．０１～７ｇ／ｍ²含まれる請求項１に記載の記録媒体。

【請求項１５】　前記基材が紙である請求項１に記載の記録媒体。

【請求項１６】　基材のステキヒト・サイズ度が０～１５秒の範囲にある請求項１５に記載の記録媒体。

【請求項１７】　基材の坪量が５０～２００ｇ／ｍ²の範囲にある請求項１５に記載の記録媒体。

【請求項１８】　基材の表面粗さが、１５μｍ以下である請求項１５に記載の記録媒体。

【請求項１９】　インク液滴を記録信号に従って記録ヘッドの吐出口から吐出させ、該インク液滴を請求項１～１８のいずれかの記録媒体に付与することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項２０】　インクがアニオン性色材を含む請求項１９に記載のインクジェット記録方法。

【請求項２１】　シアン、マゼンタ、イエロー及びブラックのインクを付与する請求項１９に記載のインクジェット記録方法。

【請求項２２】　インクを吐出する吐出口を各色ごとに２以上有する記録ヘッドを用い、同色のインク滴を２滴以上、略同時に吐出させることにより画像を形成する請求項２１に記載のインクジェット記録方法。

【請求項２３】　インクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出させる請求項１９に記載のインクジェット記録方法。

【請求項２４】　インク液滴を記録信号に従って記録ヘッドの吐出口から吐出させ、該インク液滴を請求項１～１８のいずれかの記録媒体に付与することを特徴とする画像形成方法。

【請求項２５】　インクがアニオン性色材を含む請求項２４に記載の画像形成方法。

【請求項２６】　シアン、マゼンタ、イエロー及びブラックのインクを付与する請求項２４に記載の画像形成方法。

【請求項２７】　インクを吐出する吐出口を各色ごとに２以上有する記録ヘッドを用い、同色のインク滴を２滴以上、略同時に吐出させることにより画像を形成する請求項２６に記載の画像形成方法。

【請求項２８】　インクジェット方式を採用してインク液滴を吐出させる請求項２４に記載の画像形成方法。

【請求項２９】　インクジェット方式が、インクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出させる方式である請求項２８に記載の画像形成方法。

【請求項３０】　繊維状パルプ及び填料を主体としてなり、吸液性を有し、且つ非膨潤化された基紙上に、顔料、バインダー及びカチオン性物質を含むインク受容層と、該インク受容層上に設けられ、無機粒子としてカチオン性超微粒子を主体として構成される表面層を有することを特徴とする記録媒体。

【請求項３１】　前記超微粒子の粒径が、１ｎｍ～５００ｎｍの範囲にある請求項３０に記載の記録媒体。

【請求項３２】　前記超微粒子が、アルミナまたはアルミナ水和物である請求項３０に記載の記録媒体。

【請求項３３】　前記超微粒子が、表面をカチオン化さ

れたシリカである請求項３０に記載の記録媒体。
【請求項３４】　表面層がカチオン性超微粒子とバインダーを含み、その割合が重量比で５０：１～１：２の範囲にある請求項３０に記載の記録媒体。
【請求項３５】　有機樹脂微粒子が前記表面層中に、カチオン性超微粒子１００重量部に対して０～１００重量部含まれる請求項３０に記載の記録媒体。
【請求項３６】　有機樹脂微粒子の粒径が、０．０１～５μｍの範囲にある請求項３５に記載の記録媒体。
【請求項３７】　前記表面層の７５°鏡面光沢度が４５％以上である請求項３０に記載の記録媒体。
【請求項３８】　前記顔料が、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物及び塩基性炭酸マグネシウムからなる群から選択される請求項３０に記載の記録媒体。
【請求項３９】　顔料とバインダーの混合比が、重量基準で１０：１～１：２の範囲にある請求項３０に記載の記録媒体。
【請求項４０】　カチオン性物質が、ポリアリルアミンあるいはその塩酸塩、ポリアミンスルホンあるいはその塩酸塩、ポリビニルアミンあるいはその塩酸塩及びキトサンあるいはその酢酸塩から選択される請求項３０に記載の記録媒体。
【請求項４１】　カチオン性物質が、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、メチルエチルアミノエチルアクリレート、メチルエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン及びメチルエチルアミノスチレンから選択されるモノマーの重合体である請求項３０に記載の記録媒体。
【請求項４２】　カチオン性物質が、ビニルピロリドンとアミノアルキルアルキレート４級塩との共重合体、アクリルアミドとアミノメチルアクリルアミド４級塩との共重合体から選択される請求項３０に記載の記録媒体。
【請求項４３】　カチオン性物質がインク受容層に０．０１～７ｇ／ｍ^{2}含まれる請求項３０に記載の記録媒体。
【請求項４４】　基材のステキヒト・サイズ度が０～１５秒の範囲にある請求項３０に記載の記録媒体。
【請求項４５】　基材の坪量が５０～２００ｇ／ｍ^{2}の範囲にある請求項３０に記載の記録媒体。
【請求項４６】　基紙が、繊維状パルプ及び填料を主体としてなる原紙に架橋性物質を含浸させて架橋することにより非膨潤化されている請求項３０に記載の記録媒体。
【請求項４７】　架橋性物質が、反応性基を有するポリマーである請求項４６に記載の記録媒体。
【請求項４８】　架橋性物質を架橋するための架橋剤を更に含む請求項４６に記載の記録媒体。
【請求項４９】　架橋性物質と架橋剤との併用割合が、重量基準で１００：１～１：１の範囲にある請求項４８に記載の記録媒体。
【請求項５０】　基紙に、非膨潤性繊維を含有させることにより非膨潤化されている請求項３０に記載の記録媒体。
【請求項５１】　非膨潤性繊維が、ガラス繊維あるいは疎水性樹脂繊維である請求項５０に記載の記録媒体。
【請求項５２】　繊維状パルプと非膨潤性繊維の併用割合が、重量基準で９：１～５：５の範囲にある請求項５０に記載の記録媒体。
【請求項５３】　インク液滴を記録信号に従って記録ヘッドの吐出口から吐出させ、該インク液滴を請求項３０～５１のいずれかの記録媒体に付与することを特徴とするインクジェット記録方法。
【請求項５４】　インクがアニオン性色材を含む請求項５３に記載のインクジェット記録方法。
【請求項５５】　シアン、マゼンタ、イエロー及びブラックのインクを付与する請求項５３に記載のインクジェット記録方法。
【請求項５６】　インクを吐出する吐出口を各色ごとに２以上有する記録ヘッドを用い、同色のインク滴を２滴以上、略同時に吐出させることにより画像を形成する請求項５５に記載のインクジェット記録方法。
【請求項５７】　インクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出させる請求項５３に記載のインクジェット記録方法。
【請求項５８】　インク液滴を記録信号に従って記録ヘッドの吐出口から吐出させ、該インク液滴を請求項３０～５１のいずれかの記録媒体に付与することを特徴とする画像形成方法。
【請求項５９】　インクがアニオン性色材を含む請求項５８に記載の画像形成方法。
【請求項６０】　シアン、マゼンタ、イエロー及びブラックのインクを付与する請求項５８に記載の画像形成方法。
【請求項６１】　インクを吐出する吐出口を各色ごとに２以上有する記録ヘッドを用い、同色のインク滴を２滴以上、略同時に吐出させることにより画像を形成する請求項６０に記載の画像形成方法。
【請求項６２】　インクジェット方式を採用してインク液滴を吐出させる請求項５８に記載の画像形成方法。
【請求項６３】　インクジェット方式が、インクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出させる方式である請求項６２に記載の画像形成方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明は、水性インクでの記録、中でもインクジェット記録における記録特性に優れ、かつ表面光沢性が良好で、しかも高画像濃度が得られる記録媒体、これを用いたインクジェット記録方法及

び画像形成方法に関する。

【0002】また、本発明は、耐水性及び耐湿性に優れているばかりではなく、濃度が高く、高解像度であり、しかも表面光沢性に優れた記録画像の形成に好適な記録媒体及びこれを用いた画像形成方法に関する。

【0003】

【従来の技術】従来、インクジェット記録方法による画像形成に用いる記録媒体としては、特公平3－26665号公報に記載されているように基紙上に微粉シリカとポリビニルアルコールのような水溶性バインダーを含む塗工層を設けた記録紙や、特公平5－36237号公報に記載されているように合成紙等の不透明基材上に水溶性樹脂を主体とする皮膜を形成した光沢紙が用いられてきた。また、特開昭63－265680号公報には、シリカとバインダーを主体とする塗工層をキャスト法により形成したインクジェット記録用のキャストコート紙が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、記録の高速化、多色化などインクジェット記録装置の性能の向上に伴い、解像度、濃度等の各種特性をバランス良く満足する画像を得る上で、インクジェット用の記録媒体に対しても、より高度で広範な特性が要求されるに至っている。このような特性として、例えば、（1）インクの吸収能力が高く、インクの乾燥が速いこと、（2）インクドットの光学濃度が高く、ドット周辺がぼけないこと、（3）ドット形状が真円に近く、その周辺が滑らかであること、（4）ベタ印字部において濃淡ムラがなく、画像の光学濃度が均一であること、（5）異色のインクが隣り合って印字されても、境界が鮮明であり、にじみを発生しないこと、（6）画像の耐水性、耐湿性、耐光性等が良好であり、画像が長期保存に安定で変質しないこと、等の特性を挙げることができる。

【0005】更に、銀塩写真等のような高解像度で高濃度の画像をインクジェット記録法によって形成するための検討も種々行われている。銀塩写真に匹敵する程度の画質を得る手段の1つとして、インク吸収性、インク中の記録剤の定着性、画像の耐水性、カラー記録における発色性等の記録特性を維持しつつ、表面光沢度及び画像濃度を更に向上させる方法がある。

【0006】ところが、特公平3－26665号公報に記載のコート紙の表面は無光沢で、光沢が要求される用途には向かない。また、特公平5－36237号公報に記載の光沢紙は、高光沢、高濃度の画像の形成が可能である反面、インクを受容する層が親水性の樹脂皮膜であるために、その表面に付着したインクの乾燥・定着が遅く、印字後（インク付与後）の印字部がいつまでもべたついて、連続記録に支障をきたすという問題がある。また、この光沢紙では、インクの吸収速度が遅いために紙面上でのインクの移動が生じ易く、ベタ印字部において濃淡ムラを発生する場合が多いという問題もあり、またその構造上、画像の耐水性が劣るという問題もある。

【0007】一方、特開昭63－265680号公報に記載のインクジェット用キャストコート紙は、インクの乾燥・定着性の面では良好であるが、画像の耐水性や耐湿性等の耐久性、あるいは発色性が不十分であるという問題がある。

【0008】米国特許第4，879，166号には、球状シリカを含む下層と擬ベーマイトを含む上層からなるインク受容層を含む記録シートが開示されているが、インク受容層に充分なインク吸収性を確保させるために、多量のコート層を設けており、インク受容層の強度がもろく、紙粉の発生が多いという問題点があり、また耐水性、耐湿性の面で不十分である。

【0009】本発明は、以上のような従来技術における問題点を解決すべくなされたものであり、その目的は、水性インクによる記録、なかでもインクジェット記録における上述の諸要求特性をバランス良く満足し、かつ良好な表面光沢度を有し、しかも、より高い画像濃度での記録が可能な記録媒体及び該記録媒体を用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

【0010】また、本発明の目的は、高濃度、高解像度及び高光沢であり、しかも耐水性、耐湿性が良好な画像を形成するのに適している記録媒体、及び該記録媒体を用いた画像形成方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明には以下の各発明が包含される。本発明の記録媒体の第1の態様は、吸液性を有する基材上に、顔料、バインダー及びカチオン性物質を含むインク受容層と、該インク受容層上に設けられ、無機粒子としてカチオン性超微粒子を主体として構成される表面層を有することを特徴とする。

【0012】本発明のインクジェット記録方法の第1の態様は、インク液滴を記録信号に従って記録ヘッドの吐出口から吐出させ、該インク液滴を上記の記録媒体に付与することを特徴とする。

【0013】本発明の画像形成方法の第1の態様は、インク液滴を記録信号に従って記録ヘッドの吐出口から吐出させ、該インク液滴を上記の記録媒体に付与することを特徴とする。

【0014】本発明の記録媒体の第2の態様は、繊維状パルプ及び填料を主体としてなり、吸液性を有し、且つ非膨潤化された基紙上に、顔料、バインダー及びカチオン性物質を含むインク受容層と、該インク受容層上に設けられ、無機粒子としてカチオン性超微粒子を主体として構成される表面層を有することを特徴とする。

【0015】本発明のインクジェット記録方法の第2の態様は、インク液滴を記録信号に従って記録ヘッドの吐出口から吐出させ、該インク液滴を上記第2の態様の記録媒体に付与することを特徴とする。

【0016】本発明の画像形成方法の第2の態様は、インク液滴を記録信号に従って記録ヘッドの吐出口から吐出させ、該インク液滴を上記第2の態様の記録媒体に付与することを特徴とする。

【0017】本発明の記録媒体においては、表面層に良好な光沢が付与されており、更に、表面層を構成する超微粒子がインク中の染料などの色材（記録剤）成分を捕捉して、基材上に設けた被覆層の表面層中に色材成分を定着させるので、より高い画像濃度での記録が可能となる。また、付着したインクの溶媒は、主として吸液性の基材に吸収保持されるため、塗工層（被覆層）が比較的薄くても多量のインクを吸収可能であり、特にフルカラー記録に適している。

【0018】

【発明の実施の形態】表面層を構成する超微粒子としては、例えば、粒径が１ｎｍ～５００ｎｍの範囲にあるものが利用できる。超微粒子の粒径の下限としては、１０ｎｍが好ましく、また、その上限としては、１００ｎｍが好ましい。

【0019】粒径が１ｎｍ以下であると、インク吸収速度が低下し、様々な印字ムラの発生の原因となり易い場合があり、粒径が５００ｎｍより大きいと、所望の表面光沢性が得られない場合がある。

【0020】本発明でいうカチオン性超微粒子とは、表面に＋の電荷を有する粒子であり、酸性物質の吸着能を有しているものである。具体的には、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、亜鉛、クロム、鉄、銅、スズ、鉛、マンガン等の金属の酸化物等からなる超微粒子が挙げられる。また、シリカのように表面に－（マイナス）の電荷をもつものであっても、その表面をカチオン物質で処理して表面の電荷を＋にしたものも使用できる。金属酸化物の中で特に好ましいものとしては、α、β、γ、θ等の各種の結晶構造を有するアルミナ、及びジブサイト、バイヤライト、ノルドストランダイト、結晶性ベーマイト、ダイアスポア、擬ベーマイト等のアルミナ水和物の超微粒子を挙げることができる。これらの中で最も好ましいものとしては擬ベーマイト超微粒子を挙げることができる。

【0021】擬ベーマイトはベーマイトゲルともいわれ、針状形状を有するアルミナ水和物微粒子である。その組成は、概ね$Al_2O_3 \cdot 1.5 \sim 2H_2O$で表されるものであり、結晶性ベーマイトの組成（$Al_2O_3 \cdot H_2O$）とは異なる。

【0022】また、カチオン化したシリカ超微粒子としては、（１）前述のようなカチオン性の金属酸化物あるいは金属原子を含む化合物により表面処理されたシリカや、（２）アミノエトキシシランやアミノアルキルジグリシジルエーテル等のアミノ基またはその４級化されたアンモニウム基と、シリカ表面のシラノール基と反応性を有する官能基と、の双方を有する有機化合物により表面を処理されたシリカ等を挙げることができる。

【0023】このように、表面層を無機粒子成分としてのカチオン性超微粒子を主体として形成したことで、表面層は単に表面光沢を発現する機能を有するだけでなく、その主成分が酸性染料の吸着性にとりわけ優れる粒子であるために表面層を通過するインク中の染料が表面層で効果的に捕捉され、その結果、大変優れた記録画像濃度を得るという機能を更に有することが可能となる。同時に、インク中の溶媒成分及び若干の捕捉されなかった染料成分は、その下に形成されるインク受容層に吸収されるために優れたインク吸収性が得られる。

【0024】本発明の記録媒体における表面層は、上記の超微粒子を主体として形成され、バインダー樹脂及び必要に応じてその他の添加剤成分を含むことができる。

【0025】バインダー樹脂としては、ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、アクリル樹脂、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性樹脂；アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの重合体やこれらモノマーと他のモノマーとの共重合体等のアクリル系重合体のラテックス；カルボキシル変性共役ジエン系共重合体のラテックス：エチレン－酢酸ビニル系共重合体などのビニル系共重合体のラテックスなどを挙げることができ、これらは、それぞれ単独で用いても良いし、これらの２種以上を組合せて用いても良い。

【0026】表面層における超微粒子に対するバインダーの配合割合は、重量比で超微粒子／バインダー＝５０／１～１／２の範囲が、表面光沢性、粉落ち等を考慮すると、好ましい範囲である。

【0027】本発明では、とりわけ表面層に有機樹脂粒子を併用することにより、表面層をより多孔化することができ、これによりカラー印刷時のように多量のインクが付与された場合でもインク定着性を良好にすることができる。

【0028】表面層の形成に用いる有機樹脂微粒子としては、例えばアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの重合体又はこれらモノマーと他のモノマーとの共重合体等のアクリル系重合体のラテックス、カルボキシル変性共役ジエン系共重合体のラテックス、エチレン－酢酸ビニル系共重合体などのビニル系共重合体のラテックス、ポリ塩化ビニル微粒子、ポリエチレン微粒子、ビニルピロリドンとスチレンの共重合体からなる微粒子、ビニルアルコールとスチレンの共重合体からなる微粒子などを挙げることができる。

【0029】上記の有機樹脂微粒子の中では、ビニルピロリドンとスチレンの共重合体微粒子、ビニルアルコールとスチレンの共重合体微粒子が好ましく、これらの重合体はランダム、ブロック、グラフト共重合のいずれでも良いが、ランダム及びグラフト共重合体が特に好まし

い。これらの共重合体は、分子中にインクとの親和性の強い構造を持っているため表面層内をインクが浸透していく際に、インク中の色材成分が微粒子に捕捉される確率が高くなり、そのため濃度が高く、耐湿性にも優れる画像の形成が可能となる。ビニルピロリドンとスチレンの共重合体としては、アンタラの商品名（ＧＡＦ製）で市販されているものが、また、ビニルアルコールとスチレンの共重合体としては、酢酸ビニルとスチレンの共重合体をケン化することによって得ることができる。

【００３０】有機樹脂微粒子の粒径としては、例えば０．０１μｍ～５μｍ、より好ましくは０．０５μｍ～２μｍの範囲のものが利用できる。この有機樹脂微粒子の粒径が０．０１μｍより小さいと有機樹脂微粒子を加える効果が得られない場合があり、５μｍを超えると所望の表面光沢性が得られない場合がある。

【００３１】上記目的のために表面層に含有させる有機樹脂微粒子の割合は、重量基準でカチオン性超微粒子１００部に対して０～１００部、好ましくは１０～５０部の範囲である。有機樹脂微粒子の量が１００部よりも多いと、表面層での色材の捕捉力が低下し、画像濃度が十分ではない場合がある。

【００３２】本発明の記録媒体の表面層の表面における光沢は、ＪＩＳ－Ｚ－８７４１に基づいて測定された７５度鏡面光沢が４５％以上であるものが好ましく、更に、銀塩写真に匹敵する光沢を得るには、ＪＩＳ－Ｚ－８７４１に基づいて測定された７５度鏡面光沢が６５％以上で、かつ２０度鏡面光沢が２０％以上であることが好ましい。

【００３３】本発明の記録媒体において基材上に設けられるインク受容層は、顔料、バインダー及びカチオン性物質を主体として構成される。

【００３４】インク受容層の形成に用いる顔料としては、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、タルク、クレイ、ハイドロタルサイト、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛などからなる無機顔料；ポリエチレン、ポリスチレン、ポリアクリレートなどからなるプラスチックピグメント等が挙げられ、これらの１種を、あるいはこれらの２種以上を組合せて用いることができる。より高濃度、高解像度の画像を形成する上では、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物及び塩基性炭酸マグネシウムから選択した１種以上を少なくとも用いるのが好ましい。この顔料の粒径としては、例えば０．１～２０μｍの範囲内のものが利用できる。

【００３５】インク受容層形成用のバインダーとしては、前述した表面層で使用できるポリマーと同様なものが使用できる。

【００３６】インク受容層における顔料に対するバインダーの配合割合の下限は、例えば、重量比で顔料／バインダー＝１０／１、好ましくは、５／１とされ、バインダーの上限は、例えば、重量比で顔料／バインダー＝１／２、好ましくは、１／１とされる。上記の範囲より顔料が多いと、インク受容層自体の強度が低下し、画像の耐摩擦性等が低下し易く、逆にバインダーが多いと、インク吸収容量が低下し、画質が劣化する可能性がある。

【００３７】本発明の記録媒体のインク受容層には、カチオン性物質が必須成分として含有されており、そのようなカチオン性物質を含有する構成は、例えば、（ａ）カチオン性物質をインク受容層形成用の材料に含有させて用いる方法や、（ｂ）上記のバインダーをカチオン化して用いる方法などによって得ることができる。このインク受容層に含有されるカチオン性物質は、インク中の色材の定着剤として作用するものであり、カチオン性物質の存在によって、より良好な耐水性、耐湿性が得られると同時に、吸液性基材にインクが吸収される前に表面層で捕捉しきれなかった染料を最終的に捕捉する役割を有し、更に高い画像濃度を得るために効果的である。

【００３８】上記（ａ）の方法に利用できるカチオン性物質としては、以下のものを例示することができる。

（Ｉ）ポリアリルアミンあるいはその塩酸塩、ポリアミンスルホンあるいはその塩酸塩、ポリビニルアミンあるいはその塩酸塩及びキトサンあるいはその酢酸塩等、

（II）ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタアクリレート、メチルエチルアミノエチルアクリレート、メチルエチルアミノエチルメタアクリレート、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン及びメチルエチルアミノスチレン等の１～３級アミンを側鎖に有するカチオン性モノマー、並びにこれらモノマーから誘導される４級アンモニウム塩基を側鎖に有するモノマーから選択された１種のモノマーの単独重合体またはこれらモノマーの２種以上の共重合体、（III）上記（II）のモノマーと、他のモノマーとの共重合体、等を挙げることができ、また、アンモニウム４級塩と他のモノマーとの共重合体の具体例としては、ビニルピロリドンとアミノアルキルアルキレート４級塩との共重合体、アクリルアマイドとアミノメチルアクリルアマイド４級塩との共重合体等を挙げることができる。ただし、上記のものに限定されるわけではない。

【００３９】インク受容層の形成に用いられるバインダーやカチオン性物質は、水溶性であると都合がよいが、ラテックスやエマルジョンのような分散体として提供されるものであってもよい。

【００４０】更に、インク受容層に用いるカチオン性物質の配合量は、例えば、０．０１～７ｇ／m^2の範囲が好ましい。０．０１ｇ／m^2未満であると耐水性が不十分となる場合があり、また、７ｇ／m^2を超えると耐光性が悪くなる恐れがある。より好ましい範囲は、０．１～３ｇ／m^2である。

【００４１】このインク受容層は、必要に応じて、メラミン樹脂、グリオキザール、イソシアネート等の架橋剤、界面活性剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、分散剤、粘度調整剤、ｐＨ調整剤、防カビ剤、可塑剤などを更に含むものであっても良い。また、インク受容層は、１層からなる構造のものでも良いし、複数の層からなる多層構造のものでもよい。多層構造の場合は、各層が同一の構成を有するものでも、各層のうち少なくとも１層が他の層と異なる構成を有する、すなわち複数の層に異なる構成の層の組合せが１つ以上あるようにしてもよい。

【００４２】本発明の記録媒体の有するインク受容層は、その上部に設けられる表面層で保持しきれなかったインクを吸収する機能を有するもので、顔料を含有することで多孔質構造が形成され、インク吸収性が向上する。さらに、顔料粒子においてもインク中の色材成分の吸着が行われ、インク中の色材成分のより内部への浸透が更に困難となり、インク受容層の表層においても色材成分の定着が効果的に行われ、より高い画像濃度が達成できる。また、インクとしてアニオン性基を有する色材を含むものを用いた場合には、インク受容層中のカチオン性物質がインク中のアニオン性基を有する色材と会合することにより耐水性、耐湿性が更に良好となる。更に、カチオン性物質を含有することにより色材が基紙にまで入り込むことを防止するため、更に画像濃度が高くなる効果がある。

【００４３】本発明の記録媒体を構成する基材としては、所望の液体吸収性を有し、所望とする記録媒体の形状を安定に維持できるもので、その上部に設けられるインク受容層との良好な接合強度が得られるものであれば制限なく利用できる。この基材としては、例えば、紙が利用できる。基材用の紙としては、例えば、繊維状パルプ材（ＬＢＫＰ、ＮＢＫＰ等に代表される化学パルプ、機械パルプ、古紙再生パルプ等）、サイズ剤及び填料を主体とし、各種抄紙助剤が必要に応じて添加され、常法により抄紙されたものを挙げることができる。この場合のパルプ材としては、化学パルプ、機械パルプ及び古紙再生パルプ等の１種を、あるいはこれらの２種以上を組合せて用いたものであってもよい。また、サイズ剤としては、ロジンサイズ、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸、石油樹脂系サイズ、エピクロルヒドリン、アクリルアミド等が挙げられる。填料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、二酸化チタン等が挙げられる。その好ましいステキヒト・サイズ度は０～１５秒の範囲内である。ステキヒト・サイズ度がこの範囲よりも高いと、インク吸収性、特にインクの溶媒成分の基紙中への浸透吸収が不十分となる場合がある。また、紙の坪量も、所望の剛性等が得られる範囲内で適宜選択できるが、例えばその上限は、２００ｇ／m^2程度が好ましい。また、その下限としては、例えば５０ｇ／m^2を例示できる。

【００４４】混色部の形成を含むカラー印刷時のように多量のインクが表面層に付与された場合、本発明のように吸液性の基材を用いていると、インク（主にインクの溶媒成分）が基紙まで浸透し、その溶媒成分の吸収による基紙の部分的な膨潤が発生し、その結果、基紙表面が部分的に膨潤して微細なウネリが生じ、これが被覆層に表面光沢を損なうことがある。また、溶媒成分の吸収によって膨潤する基紙を用いた場合には、記録（印字）後の表面光沢度の低下が発生し易くなる。これを防ぐために、①基紙表面を予め平滑化処理する方法、②基紙に非膨潤化処理を施す方法、③基紙に非膨潤性繊維を混抄することにより非膨潤化する方法が挙げられる。

【００４５】上記①の方法における平滑化処理には、平滑化のための各種方法が利用できる。一例としては、乾燥状態で紙の表面を平滑化するカレンダー処理やスーパーカレンダー処理が挙げられ、湿潤状態で処理する方法としてはキャスト法が挙げられる。これらの中ではキャスト法が好ましい。キャスト法としては、例えば、鏡面からなる仕上げ面を加熱しておき、これに湿潤状態にある基紙を圧着してその表面を平滑化する方法、湿潤状態の基紙を一旦乾燥した後に再湿潤し、これに仕上げ面の加熱鏡面を圧着して仕上げを行う方法等を用いることができる。基紙表面のＪＩＳ－Ｂ－０６０１に基づく表面粗さとしては、例えば、長さ２．５ｍｍ当り最大振幅値（R_{max}）として１５μｍ以下、好ましくは１０μｍ以下とするのが望ましい。この方法を採用すると、得られた記録媒体は、記録されない部分の表面光沢度がより向上していると共に、印字部においても高度な表面光沢度が維持されて、光沢度が高く、高解像度で、しかも良好な発色性の画像が得られる。

【００４６】上記②の方法としては、繊維状パルプと填料を主体とする原紙に架橋性物質を含浸させた後にこれを架橋化して非膨潤化する方法が挙げられる。

【００４７】この架橋性物質としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、スルホン基、アミノ基、カルボアミド基、スルホアミド基、ブロックイソシアネート基、酸無水物基、エポキシ基、ビニル基等の反応性基を有し、架橋剤の存在下で架橋反応を生じることで、インクの水性溶媒に対して基紙を非膨潤性とすることができるものが利用される。このような架橋性物質としては、上述のような反応性基を有するポリマー等を用いることができる。

【００４８】このポリマーの具体例としては、アルブミン、ゼラチン、カゼイン、でんぷん、カチオンでんぷん、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の天然ポリマーあるいはこれらの変成物、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリアクリルアミド、四級化ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジウムハライド、メラミ

ン樹脂、ポリアクリル酸ソーダ、酢酸ビニルと他のモノマーとの共重合体の完全または部分ケン化物、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸のホモポリマーまたは他のモノマーとの共重合体、ビニルスルホン酸、スルホン化スチレン等のスルホン化ビニルモノマーのホモポリマーまたは他のビニルモノマーとの共重合体、（メタ）アクリルアミドのホモポリマーまたは他のビニルモノマーとの共重体、エチレンオキサイドのホモポリマーまたは他のモノマーとの共重体、ブロックイソシアネート基を有する末端ポリウレタン、上記のような反応性基を有するポリアミド、ポリエチレンイミン、ポリウレタン、ポリエステル等が挙げられ、必要に応じてその１種または２種以上を組合せて用いることができる。これらの中では、親水性または水溶性ポリマーが特に好ましく使用される。

【００４９】これらのポリマーの架橋剤は、使用する水溶性ポリマーの種類に応じて公知のものから選択すればよいが、例えば、水溶性ポリマーの反応性基が水酸基である場合には、ポリアルデヒド化合物、ポリエポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、ポリカルボン酸、酸無水物等が好適であり、水溶性ポリマーの反応性基がカルボキシル基の場合は、ポリアミン化合物、ポリイソシアネート化合物、ポリエポキシ化合物、ポリオール化合物、多価金属イオン等が好適である。

【００５０】ポリエポキシ化合物として用い得るエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールAのようなビスフェノール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリット、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等の多価アルコールにエピクロルヒドリンまたはエピブロモヒドリンを反応させて得られるエポキシ基を複数有するエポキシ樹脂が利用できる。このエポキシ樹脂は、エピクロルヒドリンまたはエピブロモヒドリンとの反応割合によって低分子量のものから高分子量のものまで得ることができ、また多価アルコールの選択によって、水溶性のものから水不溶性のものまで得られるので、所望に応じて適宜選択できる。

【００５１】架橋性物質と架橋剤は、少なくとも一方が水溶性である組合せを選択するのが好ましい。また、架橋性物質が低分子量である場合には、架橋剤として高分子量のものを、架橋性物質が高分子量である場合には、架橋剤として低分子量のものを選択するのが好ましい。

【００５２】架橋性物質と架橋剤の配合割合は、重量基準で１００／１～１／１の範囲内であることが好ましい。上記の架橋物質と架橋剤との結合は新たな共有結合であることが好ましいが、原紙の膨潤性を抑制できるのであれば、水素結合やイオン結合のようなものであっても良い。また、上記の結合は上記の材料を含む塗工液を塗布、加熱乾燥することにより形成されるものが最も好ましいが、別途紫外線や電子線等を用いて形成されるものであっても良い。

【００５３】架橋性物質と架橋剤を原紙に付与する方法としては、例えばロールコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、ゲートロールコーター法、バーコーター法、サイズプレス法、スプレーコーター法、グラビアコーター法、カーテンコーター法等の各種の方法が利用できる。

【００５４】原紙へのこれらの物質の含浸量は、０．５～１０ｇ／m²が好ましく、その上限は５ｇ／m²が、その下限は１ｇ／m²がより好ましい。

【００５５】以上のようにして架橋性物質の架橋剤による架橋化によって原紙を非膨潤性としてこれを基紙として本発明の記録媒体の製造に使用する。

【００５６】上記③の方法としては、繊維状パルプと非膨潤性繊維を混抄してなるもので、所望とする記録媒体の形状を安定に維持できるもので、その上部に設けられる被覆層との良好な接合強度が得られるものであれば特に制限なく利用できる。例えば、上記のパルプ材、非膨潤性繊維及び填料を主体とし、必要に応じて、サイズ剤や各種抄紙助剤を含む原料から常法により抄紙されたものを挙げることができる。

【００５７】非膨潤性繊維としては、水性インク、特に水性の溶媒成分の吸収による膨潤がない、あるいは極めて少ない材質からなる繊維が用いられ、例えば、ガラス繊維、ポリエステル、ナイロン、アクリル系等の疎水性樹脂繊維等を用いることができる。

【００５８】繊維状パルプと非膨潤性繊維の混合割合としては、基紙でのインクの溶媒成分の良好な吸収性等が得られる、しかも基紙の膨潤を防止できる程度され、例えば、重量比で９／１～５／５範囲内が好ましい。この混合割合が９／１よりも繊維状パルプの量が多いと、所望の効果を充分に発揮することがでない場合があり、５／５よりも非膨潤性繊維の量が多いと、インク吸収容量が不十分となり、フルカラー画像の形成に不向きになる場合がある。

【００５９】以上の構成からなる本発明の記録媒体は、例えば以下の方法により得ることができる。まず、前記インク受容層形成用の材料を、必要に応じて他の添加剤とともに、適当な溶媒、例えば、水、アルコール、あるいは各種有機溶媒に添加して塗工液を調製し、これを基材上に塗工し、乾燥させてインク受容層を形成する。インク受容層は必要に応じて多層構成としてもよい。塗工層の形成には、例えば、ロールコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、ゲートロールコーター法、バーコーター法、サイズプレス法、スプレーコーター法、グラビアコーター法、カーテンコーター法などの各種方法が利用できる。インク受容層として複数の塗

工層からなるものを設ける場合には、まず第１層形成用の塗工液を塗布した後、常法により乾燥させて第１層を形成し、その上に更に第２層形成用の塗工液を塗布し、乾燥させて第２層を形成する。更に、必要に応じて、順次所望数の塗工層を重ねて多層構成のインク受容層を得ることができる。インク受容層全体での塗工量の上限は、４０ｇ／m^2、好ましくは１０ｇ／m^2程度とされる。また、その下限は、３ｇ／m^2程度とされる。

【００６０】このようにして基材上にインク受容層を形成したところで、その上に表面層形成用の塗工液を塗布して、光沢性を有する表面層を得ることができる。塗工液は、表面層形成用の材料を、必要に応じて他の添加剤とともに、適当な溶媒、例えば、水、アルコール、あるいは各種有機溶媒に添加して調製することができる。塗工層の形成には、上述のインク受容層の形成と同様の各種コーティング法等が利用できる。塗工量の上限は、４０ｇ／m^2、好ましくは１０ｇ／m^2程度とされる。また、その下限は、１ｇ／m^2、好ましくは３ｇ／m^2程度とされる。

【００６１】以上のようにして形成される本発明の記録媒体は、十分な表面光沢を有するものであるが、更に表面光沢を上げるためにキャスト法による表面処理をしても良い。キャスト法としては、例えば、鏡面からなる仕上げ面を加熱しておき、これに湿潤塗工層を圧着して光沢仕上げを行うウエットキャスト法、湿潤塗工層を一旦乾燥した後に再湿潤により可塑化し、これに仕上げ面の加熱鏡面を圧着して光沢仕上げを行うリウエットキャスト法、湿潤塗工面をゲル状態にして、これに仕上げ面の加熱鏡面を圧着するゲルキャスト法等を用いることができる。

【００６２】以上の構成の本発明の記録媒体へのインクジェット記録法による画像形成は、例えば以下のようにして行うことができる。

【００６３】画像形成に用いるインクとしては、インクジェット法に適用できるインクであれば制限なく利用できる。例えば、像を形成するための色材と、該色材を溶解または分散させるための液媒体を必須成分とし、必要に応じて各種の分散剤、界面活性剤、粘度調整剤、比抵抗調整剤、ｐＨ調整剤、防カビ剤、色材の溶解または分散の安定化剤等を添加した組成のものが挙げられる。

【００６４】インクに使用される色材としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素、分散染料、油性染料、各種顔料等が挙げられ、従来公知のものを制限なく使用することができる。インク中の色材の含有量は、インクに要求される特性等において決定されるが、約0．１～２０重量％程度の一般的な濃度のものが利用できる。先に述べたように、インクとしてアニオン性基を有する色材を含むものを用いた場合には、インク受容層中のカチオン性物質がインク中のアニオン性基を有する色材と会合することにより耐水性、耐湿性が更に良好となる。

【００６５】色材の溶解または分散に用いる液媒体としては、水、あるいは水と水溶性有機溶剤との混合溶媒を利用することができる。水溶性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブタノール等のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、アセトンアルコール等のケトン、ケトアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、チオジグリコール、ジエチレングリコール、１，２，６－ヘキサントリオール、ポリエチレングリコール等のアルキレングリコール類；グリセリン類；（ジ）エチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノ（またはジ）メチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル類；スルホラン；ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等が挙げられ、これらの１種以上が使用される。これらのなかでは、インクの記録ヘッド中での乾燥防止に効果のある水混和性グリコール類もしくはグリコールエーテル類がよく利用される。

【００６６】本発明の画像形成方法に用いるインクジェット記録法に用いる記録ヘッドとしては、インクをインク流路の先端に設けられた吐出口（オリフィス）から効果的に離脱させて射程体である記録媒体にインクの小滴を付与できる方式であればいかなる方式のものも使用可能である。なかでも、特開昭５４－５９９３６号公報に記載されている方式で、インク流路中で熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によってインクをインク流路先端の吐出口から吐出させる方式を好適に用いることができる。

【００６７】本発明の画像形成方法に用いるインクジェット記録方法に用い得るインクジェット記録装置の一例を図面を用いて以下に説明する。図１、２及び３は該装置の主要部である記録ヘッドの構成例を示したものである。図１は記録ヘッドのインク流路に沿った断面図であり、図２は図１の２－２’線での断面図である。記録ヘッド１３はインク流路となる溝１４を有するガラス、セラミックまたはプラスチック等からなる板と、発熱ヘッド１５（発熱ヘッドの構成は図示したものに限定されない）とを接着して得られた構成を有する。発熱ヘッド１５は、アルミナ等の放熱性の良い基板２０上に、蓄熱層１９、ニクロム等で形成される発熱抵抗層１８、アルミニウム等からなる電極１７－１、１７－２及び保護層をこの順に積層した構成を有し、電極１７－１、１７－２に通電することによって、発熱抵抗体層１８の電極が積層されていない部分（ｎで示す領域内にある部分）が発熱し、その上方に位置するインクに熱エネルギーが作用するようになっている。

【００６８】記録に際して、インク２１は、溝１４の端

部微細開口である吐出口（オリフィス）２２まで充填され、その状態で、記録信号に対応して電極１７－１、１７－２に通電されると、発熱ヘッド１５のｎで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク２１に気泡が発生し、その圧力でインク２１が吐出口２２より小滴２４となって吐出され、記録媒体２５に向って飛翔する。

【００６９】図３には、図１に示すインク流路を多数並べたマルチヘッドの外観が示されている。このマルチヘッドは並列に構成されたインク流路を構成する多数の溝からなるマルチ溝２６を有する溝付き板２７と、各溝中の所定の位置に図１と同様の構成からなる発熱領域（ｎ）が配置されるように形成された発熱ヘッド２８とを接着することで得られたものである。

【００７０】図4は、図3に示したようなマルチヘッドを組込んだインクジェット記録装置の一例を示すものである。図4において、６１はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード６１は記録ヘッドより記録領域に隣接した位置に配設され、また、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。６２はキャップであり、ブレード６１に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に６３はブレード６１に隣接して設けられたインク吸収体であり、ブレード６１と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード６１、キャップ６２、インク吸収体６３によって吐出回復部６４が構成され、ブレード６１及びインク吸収体６３によってインク吐出口面からの水分、塵埃等の除去が行われる。

【００７１】６５はインクジェット記録方式により記録を行う記録ヘッドで、例えば図１～３で示したような熱エネルギーによってインクを吐出する構成を有する。６６は記録ヘッド６５を搭載して記録ヘッド６５の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ６６はガイド軸６７と摺動可能に係合し、キャリッジ６６の一部はモータ６８によって駆動されるベルト６９と接続（不図示）している。これによりキャリッジ６６はガイド軸６７に沿った移動、すなわち、記録ヘッド６５による記録領域及びその隣接した領域へ移動が可能となる。

【００７２】５１は、記録媒体を挿入するための給紙部、５２は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ記録媒体が供紙され、記録は進行するにつれて排紙ローラ５３を介して排紙される。

【００７３】上記構成において、記録ヘッド６５が記録終了時等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部６４のキャップ６５は記録ヘッドの移動経路から退避しているが、ブレード６１は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド６５の吐出口面がワイピングされる。また、キャップ６２が記録ヘッド６５の吐出口面に当接してキャッピングを行う際には、キャップ６２は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。

【００７４】記録ヘッド６５がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ６２及びブレード６１は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド６５の吐出口面はワイピングされる。

【００７５】上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のための記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【００７６】カラー記録の場合は、１ヘッド中に、シアン用、マゼンタ用、イエロー用及びブラック用の吐出口を並列した記録ヘッドを、あるいはシアン用記録ヘッド、マゼンタ用記録ヘッド、イエロー用記録ヘッド及びブラック用記録ヘッドを並列に用いて行うことができる。この場合、各色の吐出は、１つの吐出口から行っても良いし、各色について同時に複数の吐出口からの吐出を行って２以上の同一色の液滴が記録媒体に同時に付着するようにしてもよい。

【００７７】

【実施例】

参考例１

原料パルプとして、ＬＢＫＰ９０重量部、ＮＢＫＰ１０重量部を混合し、叩解した後、カオリン（土屋カオリン製）１０重量部、中性ロジン系サイズ剤（サイズパインＮＴ、荒川化学製）０．０５重量部、硫酸バンド０．１重量部を配合し、坪量８０ｇ／m²の記録原紙を常法により抄造した。得られた原紙のステキヒト・サイズ度は５秒であった。

【００７８】実施例１～３

下記組成の塗工液（１）及び（２）の組合せをそれぞれ個々に用いて本発明のシート状記録媒体を得た。すなわち、まず、塗工液（１）をワイヤーバーを用いて乾燥塗工量で１０ｇ／m²となるように参考例１で得た記録原紙上に塗布した後、１００℃で５分間乾燥させ、インク受容層を形成した後、このインク受容層上に塗工液（２）をワイヤーバーを用いて乾燥塗工量８ｇ／m²の割合で塗布し、１００℃、５分間乾燥させて表面層とし、本発明のシート状記録媒体１～３を得た。

【００７９】

【表１】

表１（実施例１用塗工液組成）

	塗工液（１）組成	重量部
記録媒体１	アルミナ（ＡＫＰ－Ｇ０１５、住友化学製） ポリビニルアルコール（ＰＶＡ－１１７、クラレ製） ポリアリルアミン塩酸塩（ＰＡＡＨｃｌ－３Ｌ、日東紡製） 水	１００ １５ １０ ８７５
	塗工液（２）組成	重量部
	カチオン処理シリカＡ*) カチオン化ポリビニルアルコール（ＰＶＡ－ＣＭ－３１８、クラレ製） 水	１００（固形分） ２０ ８８０

＊）カチオン処理シリカＡの合成：

粒径１０～２０ｎｍのコロイダルシリカ（商品名スノーテックス　２０、日産化学製）の２０％スラリー１リットルを８０℃に加熱し、撹拌しながら１０ｇのγ－アミノプロピルトリエトキシシラン（ＫＢＥ－９０３、信越シリコン製）を混合し、更に２時間撹拌を続け、表面をカチオン化処理したシリカを得た。

【００８０】

【表２】

表２（実施例２用塗工液組成）

	塗工液（１）組成	重量部
記録媒体２	アルミナ（ＡＫＰ－Ｇ０３０、住友化学製） 塩基性炭酸マグネシウム（徳山曹達製） ポリビニルアルコール（ＰＶＡ－１１７、クラレ製） モノアリルアミン／ジメチルアミン塩酸塩の共重合体（ＰＡＡ－Ｄ１１－Ｈｃｌ、日東紡製） 水	５０ ５０ １５ １０ ９７５
	塗工液（２）組成	重量部
	カチオン処理シリカＢ*) カチオン化ポリビニルアルコール（ＰＶＡ－ＣＭ－３１８、クラレ製） 水	１００（固形分） ２０ ８８０

＊）カチオン処理シリカＢの合成：

粒径１２ｎｍの気相法シリカ（商品名アエロジル２００、デグサ製）２００ｇを水１リットルに分散しスラリーとした。以下、カチオン化処理シリカＡにおけるのと同様に処理して、表面をカチオン化処理したシリカを得た。

【００８１】

【表３】

表3（実施例3用塗工液組成）

記録媒体3	塗工液（1）組成	重量部
	シリカ（ミズカシルP－78D、水沢化学製）	100
	ポリビニルアルコール（PVA－117、クラレ製）	15
	ポリアリルアミン（PAA－10C、日東紡製）	10
	水	975
	塗工液（2）組成	重量部
	カチオン性コロイダルシリカ（スノーテックス　AK、日産化学製）	100（固形分）
	カチオン化ポリビニルアルコール（PVA－CM－318、クラレ製）	20
	水	880

実施例4～6

下記組成の塗工液（1）及び（2）の組合せをそれぞれ個々に用いて本発明のシート状記録媒体を得た。すなわち、まず、塗工液（1）をワイヤーバーを用いて乾燥塗工量で10g／m²となるように参考例1で得た記録原紙上に塗布した後、100℃で5分間乾燥させ、インク受容層を形成した後、このインク受容層上に塗工液（2）をワイヤーバーを用いて乾燥塗工量5g／m²の割合で塗布し、100℃、5分間乾燥させて本発明のシート状記録媒体4～6を得た。

【0082】

【表4】

表4（実施例4用塗工液組成）

記録媒体4	塗工液（1）組成	重量部
	実施例1の塗工液（1）に同じ	
	塗工液（2）組成	重量部
	γ－アルミナゾル（アルミナゾル520、日産化学製、粒子径：10～20nm）	100（固形分）
	ポリビニルアルコール（PVA－117、クラレ製）	10
	水	890

【0083】

【表5】

表５（実施例５用塗工液組成）

記録媒体５	塗工液（1）組成	重量部
	実施例２の塗工液（1）に同じ	
	塗工液（2）組成	重量部
	擬ベーマイトゾル（ＡＳ－３、触媒化学製、粒子径：１０～１００nm） ポリビニルアルコール（ＰＶＡ－１１７、クラレ製） 水	１００（固形分） １０ ８９０

【００８４】

【表６】

表６（実施例６用塗工液組成）

記録媒体例６	塗工液（1）組成	重量部
	実施例３の塗工液（1）に同じ	
	塗工液（2）組成	重量部
	擬ベーマイトＣ*) ポリビニルアルコール（ＰＶＡ－１１７、クラレ製） 水	１００（固形分） １０ ８９０

＊）擬ベーマイトＣの製造：

冷却コンデンサー付き２リットル５つ口セパラブルフラスコに比電導度６ｎΩ／ｃｍの脱イオン水１６０７ｇを仕込み、次いで９９．３％濃度の酢酸（氷酢酸）２４ｇ（混合比、Ａｌ／酢酸＝１／０．４２モル比）を添加し、撹拌しながらフラスコ内温を８０℃まで加熱し、純度９９．３％のアルミニウム粉末（２５０メッシュ通過粒度９５％以上含有）２５．７ｇを注意しながら加え、８０℃で１０時間反応させた。次いで、反応温度を９３～９５℃に高めて、さらに２０時間反応を続けた後、加熱撹拌を止め、アルミナとして３％を含む透明アルミナゾル液を得た。このゾル液を室温で乾燥させ、粒子径：１０～１００ｎｍの針状形状の擬ベーマイトを得た。

【００８５】比較例１

インク受容層の形成までを実施例１と同様にして行った後、下記の組成の塗工液（２）をインク受容層上に乾燥塗工量が５ｇ／m^2となるように塗布し、被膜が湿潤状態にあるうちに１００℃に加熱したステンレスロールに圧着した後、乾燥させてシート状記録媒体Ａを得た。

【００８６】

【表７】

表７（比較例１用塗工液（２））

組成	重量部
低密度ポリエチレン樹脂（ケミパール　Ｍ－２００、三井石油化学製）	５０
アイオノマー樹脂（ケミパール　ＳＡ－１００、三井石油化学製）	７
コロイダルシリカ（スノーテックス　ＹＬ、日産化学製）	５０（固形分）
ステアリン酸カルシウム	３
水	４９０

比較例２
表面層を設けずに、インク受容層のみを形成する以外は実施例１と同様にしてシート状記録媒体Ｂを得た。
【００８７】実施例１～６及び比較例１、２で得られたシート状記録媒体１～６、Ａ、Ｂの被覆層側に、下記組成のインクを用いて熱エネルギーを利用してインクを発泡させてインクを吐出させるインクジェット記録装置により下記条件でカラー記録を行った。記録に使用した記録媒体とインクの組合せについては表９に記載した。
【００８８】
【表８】

表８（インク組成）

組成	重量部
染料*)	４
グリセリン	６
チオジグリコール	６
尿素	８
アセチレングリコール（商品名：サーフィノール１０４、日信化学製）	１
水	７５

*)染料：
Ｙ：Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー＃８６
Ｍ：Ｃ．Ｉ．アシッドレッド＃２３
Ｃ：Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー＃１９９
ＢＫ：Ｃ．Ｉ．フードブラック＃２

記録条件：
吐出周波数：５ｋＨｚ
吐出液滴の容量：５０ｐｌ
記録密度：３６０ＤＰＩ
単色の最大記録密度：１０ｎｌ／mm²
得られたカラープリントサンプルを以下の項目について評価した。
評価項目：
（１）画像濃度
ブラック（ＢＫ）、シアン（Ｃ）、マゼンタ（Ｍ）及びイエロー（Ｙ）のベタ印字部のそれぞれの画像濃度をマクベス濃度計ＲＤ－９１８を用いて測定した。
（２）表面光沢度
シート状記録媒体の被覆層表面の白地部のＪＩＳ－Ｚ－８７４１に基づく７５度及び２０度鏡面光沢度を、デジタル変角光沢計ＵＧＶ－５Ｄ（スガ試験機製）を用いて測定した。
【００８９】得られた結果を表９に示す。
【００９０】
【表９】

表9（評価結果）

評価項目		実施例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
記録媒体		1	2	3	4	5	6	A	B
画像濃度	BK	1.61	1.60	1.58	1.56	1.55	1.52	1.33	1.56
	C	1.50	1.50	1.47	1.44	1.43	1.43	1.29	1.47
	M	1.72	1.71	1.70	1.68	1.67	1.66	1.55	1.70
	Y	1.35	1.36	1.35	1.31	1.28	1.28	1.20	1.32
表面光沢度（%）	75度	81	81	80	78	78	78	75	2
	20度	32	32	30	30	29	30	28	1

上記の実施例で示すように、本発明の記録媒体では、表面層を超微粒子を主体として形成しているので、表面層における水性インク、中でもインクジェット記録に対するインク吸収性、インク中の色材成分の定着性等の記録特性が良好であり、かつ表面光沢度も高く、しかも耐水性、耐湿性が良好な画像を形成することが可能となる。その結果、本発明の記録媒体を用いたインクジェット記録方法によれば、なかでも画像濃度及び表面光沢性に優れた画像を得ることができ、銀塩写真相当の画質の記録画像を提供することが可能となる。

【0091】実施例7～9（記録媒体7～9の作製）
原料パルプとしてＬＢＫＰ９０重量部、ＮＢＫＰ１０重量部を混合し、叩解した後、カオリン（土屋カオリン製）１０重量部、アルケニル無水コハク酸０．０８重量部、カチオン化デンプン０．２重量部を配合して、常法により坪量７２ｇ／m²、ステキヒト・サイズ度１０秒の原紙（基材）を抄造した。次に、下塗り層形成用の塗工液（１）を、ワイヤーバーを用いて上記構成の基材上に乾燥塗工量で１０ｇ／m²となるように塗布し、１００℃で５分間乾燥させて下塗り層を形成した。

【0092】次に、下塗り層上に、表面層形成用の塗工液（２）をワイヤーバーを用いて乾燥塗工量で５ｇ／m²の割合で塗布し、塗工層が湿潤状態にあるうちに、１２０℃に加熱した鏡面加工されたステンレスロールに圧着し乾燥させ、光沢を有する表面層を形成し、本発明の記録媒体７～９を得た。なお、各記録媒体の形成に用いた塗工液（１）及び（２）の組成を表１０に示す。

【0093】

【表１０】

表１０

<table>
<tr><td rowspan="5">記録媒体７</td><td>塗工液（1）組成</td><td>重量部</td></tr>
<tr><td colspan="2">実施例１の塗工液（1）に同じ</td></tr>
<tr><td colspan="2">塗工液（2）組成</td></tr>
<tr><td>組成</td><td>重量部</td></tr>
<tr><td>スチレンブタジエンラテックス
（住友ノーガタック製）
アイオノマー樹脂
（ケミパールＳＡ－１００、三井石油化学製）
擬ベーマイト　（ＡＳ－３、触媒化成製）

ステアリン酸カルシウム
水</td><td>
５０

７
５０
（固形分）
３
４９０</td></tr>
<tr><td rowspan="4">記録媒体８</td><td>塗工液（1）組成</td><td>重量部</td></tr>
<tr><td colspan="2">実施例２の塗工液（1）に同じ</td></tr>
<tr><td>塗工液（2）組成</td><td>重量部</td></tr>
<tr><td>エチレン－酢酸ビニル共重合体樹脂
（フローバックＱ１６０７９Ｎ、製鉄化学製）
擬ベーマイト
（ＡＳ－３、触媒化成製）
ステアリン酸カルシウム
水</td><td>
７５
（固形分）
５０
５
４７０</td></tr>
<tr><td rowspan="3">記録媒体９</td><td>塗工液（1）組成</td><td>重量部</td></tr>
<tr><td colspan="2">実施例３の塗工液（1）に同じ</td></tr>
<tr><td>塗工液（2）組成
スチレン－ブタジエンゴム
（ＪＳＲ６６１９、日本合成ゴム製）
擬ベーマイト（実施例６で使用したものと同じ）

ステアリン酸鉛
水</td><td>重量部

６５
（固形分）
５０
３
４８２</td></tr>
</table>

実施例１０（記録媒体１０の作製）
実施例７と同様にして作製した原紙（基材）に、表１０の記録媒体７の下塗り層形成用の塗工液（１）を、ワイヤーバーを用いて乾燥塗工量で１０ｇ／ｍ^{2}となるように塗布し、１００℃で５分間乾燥させて下塗り層を形成した。次に、以下の組成の表面層形成用塗工液（２）を、ワイヤーバーを用いて乾燥塗工量で１０ｇ／ｍ^{2}となるように塗布し、得られた塗工層を６０℃で２０分間乾燥させたところで、８０℃に加熱されたスーパーカレンダーで処理し、本発明の記録媒体１０を得た。

【００９４】

【表１１】

表１１（記録媒体１０の表面層形成用塗工液（２）の組成）

組成	重量部
低密度ポリエチレン樹脂（ケミパールＭ－２００、三井石油化学製）	５０
アイオノマー樹脂（ケミパールＳＡ－１００、三井石油化学製）	７
擬ベーマイト（ＡＳ－３、触媒化成製）	５０（固形分）
ステアリン酸カルシウム	３
水	４９０

比較例３（比較用記録媒体の作製）
比較用の記録媒体として以下のものを用意した。
（ｉ）記録媒体Ｃ：実施例７の記録媒体７の作製において下塗り層のみを設けた状態のものを作製し、記録媒体Ｃとした。
（ii）記録媒体Ｄ：実施例７の記録媒体７における塗工液（２）に用いた擬ベーマイトをコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス日産化学製）に変更した以外は、記録媒体７と同様に調製した。
（iii）記録媒体Ｅ：実施例７の記録媒体７の塗工液（２）の組成分から擬ベーマイトを除いた以外は、記録媒体７と同様に調製した。
【００９５】実施例７～１０において作製した記録媒体に、先に実施例１～６の記録媒体を用いた場合と同様の条件でカラー記録を行った。得られたカラープリントサンプルに対して以下の項目ついての評価を行い、その結果を表１２に示した。
評価項目：
（１）画像濃度
上記の記録装置でブラックのインクでベタ印字した部分の画像濃度を、マクベス濃度計ＲＤ－９１８（マクベス社製）で測定して評価した。
（２）表面光沢度
記録媒体の白地部のＪＩＳ－Ｚ－８７４１に基づく７５度及び２０度鏡面光沢度を、デジタル変角光沢計ＵＧＶ－５Ｄ（スガ試験機製）を用いて測定した。
（３）耐水性
文字印字部の上にスポイトで水を１滴たらして自然乾燥させ、目視にて評価した。画像の流れを生じないものを○、画像の流れを生じず、更に文字太りも発生しないものを◎、画像流れを生じたものを×とした。また、画像流れを生じているが判読可能なものを△とした。
（４）耐湿性
上記の記録装置を用いてブルーのベタ印字内に白抜き文字を形成し、３０℃、８０％の湿度雰囲気中に１週間放置し、目視にて画像の変化を観察して評価した。白抜き文字がつぶれたものを×、実質上問題のないものを○とした。
（５）ベタ均一性
単色インクの混合印字により、レッド、グリーン及びブルーのベタ印字部を作製し、いずれのベタ印字部においても濃淡ムラが認められない場合を○、印字物と目とを２５ｃｍ離した距離から目視でも確認できる濃淡ムラがあるものを×、その中位のものを△とした。
（６）総合評価
上記の評価項目（１）～（５）の結果を全て考慮して、本発明の目的を達成していれば△、特に良好なものを○、達成していなければ×とした。
【００９６】比較例４
比較例３で作製した記録媒体を用いて実施例７～１０の記録媒体の場合と同様のインクジェット記録を行い、得られたカラープリントについて評価した。その評価結果を表１２に示す。
【００９７】
【表１２】

表12

	記録媒体	画像濃度	光沢度 75°(%)	光沢度 20°(%)	耐水性	耐湿性	ベタ均一性	総合評価
実施例	7	1.54	75	27	◎	○	○	○
	8	1.52	75	26	◎	○	○	○
	9	1.55	78	29	◎	○	○	○
	10	1.52	53	15	◎	○	○	△
比較例	C	1.49	2	1	◎	○	○	×
	D	1.38	75	28	◎	×	○	×
	E	1.30	79	30	△	×	×	×

以上説明したように、本発明により、インクジェット記録等のインクの小滴の記録面への付着によって画像を形成する際における諸要求特性をバランス良く満足する記録媒体を提供することができる。特に、本発明によれば、高濃度、高解像度及び高光沢であり、しかも耐水性、耐湿性が良好な画像を形成するのに好適な記録媒体が得られる。その結果、本発明の記録媒体を用いた画像形成方法によれば、高濃度、高解像度及び良好な光沢を有し、しかも耐水性、耐湿性が良好な画像の形成が可能となる。更に、本発明によれば銀塩写真に匹敵する光沢の記録画像を提供することもできる。

【0098】実施例11～19

基紙ａの調製

原料パルプとして、ＬＢＫＰ９０重量部、ＮＢＫＰ１０重量部を混合し、叩解した後、カオリン（土屋カオリン製）１０重量部、中性ロジン系サイズ剤（サイズパインＮＴ、荒川化学製）０．０５重量部、硫酸バンド０．１重量部を配合し、坪量８０ｇ／m^2の基紙を常法により抄造した。乾燥は、基紙が湿潤状態にあるうちに１２０℃に加熱したステンレスロールに圧着して行った。得られた基紙ａの平滑面の表面粗さを表面形状測定器ＳＥ－３Ｈ型（小坂研究所製）を用いて測定したところR_{max}値は５．４μｍであった。また、得られた基紙ａのステキヒト・サイズ度は５秒であった。

基紙ｂの調製

原料パルプとして、ＬＢＫＰ９０重量部、ＮＢＫＰ１０重量部を混合し、叩解した後、カオリン（土屋カオリン製）１０重量部、アルケニル無水コハク酸０．０８重量部、カチオン化デンプン０．２重量部を配合して、常法により、坪量７２ｇ／m^2の基紙を抄造した。乾燥は、参考例１と同様にして行った。得られた基紙ｂの平滑面の表面粗さを参考例１と同様にして測定したところR_{max}値は９．８μｍであった。また、得られた基紙ｂのステキヒト・サイズ度は１２秒であった。

基紙ｃの調製

原料パルプとして、ＬＢＫＰ９０重量部、ＮＢＫＰ１０重量部を混合し、叩解した後、軽質炭酸カルシウム（エスカロン、三共製粉製）１５重量部、アルケニル無水コハク酸０．０５重量部、カチオン化デンプン０．１重量部を配合して、坪量８３ｇ／m^2の原紙を常法により抄造した。

【0099】この原紙を、下記組成の含浸液に乾燥塗布量で５ｇ／m^2となるように含浸した後、１４０℃で５分間乾燥させることによって基紙ｃを得た。また、得られた基紙ｃのステキヒト・サイズ度は１４秒であった。

【0100】

【表13】

表13

組成	重量部
ヒドロキシエチルセルロース（HEC　AL－15、フジケミカル製）	2
グリオキザール	0．8
水	98

基紙ｄ、ｅの調製

含浸液として下記組成の含浸液を個々に用いる以外は基

紙ｃと同様にして基紙ｄ、ｅを得た。得られたそれぞれの基紙のステキヒトサイ度は、それぞれ１秒、１５秒であった。

【０１０１】

【表１４】

表１４（基紙ｄ用含浸液組成）

組成	重量部
ヒドロキシプロピルセルロース（メトローズ、９０ＳＨ－１００、信越化学製）	２
ブロックイソシアネート（エラストロン　ＢＮ－５、第１工業製薬製）	０．２
有機スズ系化合物（キャタリスト６４、第１工業製薬製）	０．０１
水	９８

【０１０２】

【表１５】

表１５（基紙ｅ用含浸液組成）

組成	重量部
カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ－６４７、山陽国策パルプ製）	２
グリセロールジグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－３１３、ナガセ化成製）	０．５
硼弗化亜鉛	０．０１
水	９７

基紙ｆの調製

原料パルプとしてのＬＢＫＰ６０重量部及びＮＢＫＰ１０重量部に加えて、ナイロン繊維３０重量部を混合し、叩解した後、カオリン（土屋カオリン製）１０重量部、中性ロジン系サイズ剤（サイズパインＮＴ、荒川化学製）０．０５重量部、硫酸バンド０．１重量部を配合し、坪量８０ｇ／m^2の基紙ｆを常法により抄造した。得られた基紙ｆのステキヒト・サイズ度は6秒であった。

基紙ｇの調製

原料パルプとしてのＬＢＫＰ６０重量部及びＮＢＫＰ１０重量部にポリエステル繊維３０重量部を混合し、叩解した後、カオリン（土屋カオリン製）１０重量部、アルケニル無水コハク酸０．０６重量部、カチオン化デンプン０．２重量部を配合して、常法により、坪量７２ｇ／m^2の基紙ｇを抄造した。得られた基紙ｇのステキヒト・サイズ度は１０秒であった。

【０１０３】実施例１１

基紙ａ平滑面上に、下記の被覆層形成用塗工液（１）をワイヤーバーを用いて乾燥塗工量で１０ｇ／m^2となるように塗布した後、１００℃で５分間乾燥させて、インク受容層を形成した。

【０１０４】

【表１６】

表１６（塗工液（１）組成）

組成	重量部
アルミナ（ＡＫＰ－Ｇ０３０、住友化学製）	５０
塩基性炭酸マグネシウム（徳山曹達製）	５０
ポリビニルアルコール（ＰＶＡ－１１７、クラレ製）	１５
モノアリルアミン／ジメチルアミン塩酸塩の共重合体（ＰＡＡ－Ｄ１１－ＨＣｌ、日東紡製）	１０
水	９７５

次に、インク受容層上に下記の被覆層形成用塗工液（２）をワイヤーバーを用いて乾燥塗工量で５ｇ／m^2の割合で塗布し、被膜が湿潤状態にあるうちに９０℃に加熱したステンレスロールに圧着して乾燥して表面層を形成し、シート状の記録媒体１１を調製した。

【０１０５】

【表１７】

表１７（塗工液（２）組成）

組成	重量部
エチレン・酢酸ビニル共重合体樹脂（フローバックＱ１６０７９Ｎ、製鉄化学製）	５０
アルミナゾル（５２０、日産化学製）	５０（固形分）
カルボキシメチルセルロース（メトローズ６０ＳＨ、信越化学製）	２５
ステアリン酸カルシウム	５
水	４７０

実施例１２

塗工液（２）の塗布により得られた被膜を６０℃、２０分間、熱風乾燥した後に、８０℃に加熱したスーパーカレンダーで処理して表面層を形成する以外は、実施例１１と同様にしてシート状の記録媒体１２を得た。

【０１０６】実施例１３

基紙ｂの平滑面上に実施例１１と同様にしてインク受容層及び表面層を形成してシート状の記録媒体１３を調製した。

【０１０７】実施例１４

基紙ｃ上に実施例１１と同様にしてインク受容層及び表面層を形成して本発明の記録媒体１４を調製した。

【０１０８】実施例１５

塗工液（２）の塗布により得られた被膜を６０℃、２０分間、熱風乾燥した後に、８０℃に加熱したスーパーカレンダーで処理して表面層を形成する以外は、実施例１４と同様にしてシート状の記録媒体１５を調製した。

【０１０９】実施例１６

基紙ｄを用いる以外は、実施例１４と同様にしてシート状の記録媒体１６を調製した。

【０１１０】実施例１７

基紙ｅを用いる以外は、実施例１４と同様にしてシート状の記録媒体１７を調製した。

【０１１１】実施例１８

基紙ｆを用いることを除いて、実施例１１と同様にして本発明の記録媒体１８を調製した。

【０１１２】実施例１９

塗工液（２）の塗布により得られた被膜を６０℃、２０分間、熱風乾燥した後に、８０℃に加熱したスーパーカレンダーで処理して表面層を形成する以外は、実施例１８と同様にしてシート状の記録媒体１９を調製した。

【０１１３】実施例２０

基紙ｇを用いることを除いて、実施例１８と同様にして本発明の記録媒体２０を調製した。

【０１１４】実施例１１～２０で得られた記録媒体１１～２０の被覆層側に、実施例１～６の記録媒体でのインクジェット記録の場合と同じインクを用いて熱エネルギーを利用してインクを発泡させてインクを吐出させるインクジェット記録装置により下記条件でカラー記録を行った。

記録条件：

吐出周波数：５ｋＨｚ

吐出液滴の容量：４０ｐｌ

記録密度：３６０ＤＰＩ

単色の最大記録密度：８ｎｌ／mm^2

得られたカラープリントサンプルを以下の項目について

評価した。
評価項目：（実施例１１～１７）
（１）画像濃度
ブラック（ＢＫ）、シアン（Ｃ）、マゼンタ（Ｍ）及びイエロー（Ｙ）のベタ印字部のそれぞれの画像濃度をマクベス濃度計ＲＤ－９１８を用いて測定した。
（２）画像ムラ
ベタ均一性により評価した。すなわち、ブラック及びブルー（シアン＋マゼンタ）の各ベタ印字部において、白い斑点状のムラが認められないものを○、白い斑点状のムラが印字部と眼とを２５ｃｍ離した距離からの目視でも確認できるものを×とした。
（３）表面光沢度
シート状記録媒体の被覆層表面の白地部のＪＩＳ－Ｚ－８７４１に基づく７５度及び２０度鏡面光沢度を、デジタル変角光沢計ＵＧＶ－５Ｄ（スガ試験機製）を用いて測定した。
（４）印字部光沢度
ブラック（ＢＫ）、シアン（Ｃ）、マゼンタ（Ｍ）及びイエロー（Ｙ）の各ベタ印字部のＪＩＳ－Ｚ－８７４１に基づく７５度及び２０度鏡面光沢度を、デジタル変角光沢計ＵＧＶ－５Ｄ（スガ試験機製）を用いて測定した。
評価項目：（実施例１８～２０）
（１）表面光沢度
シート状記録媒体の被覆層表面の白地部のＪＩＳ－Ｚ－８７４１に基づく７５度及び２０度鏡面光沢度を、デジタル変角光沢計ＵＧＶ－５Ｄ（スガ試験機製）を用いて測定した。
（２）印字部光沢度
上記の記録装置を用いてベタ印字した印画物の混合色部、Ｒ（レッド）部、Ｇ（グリーン）部、Ｂｌｕ（ブルー）部の光沢度を（１）と同様にして測定した。各評価結果を表１８、１９にそれぞれ示す。
【０１１５】
【表１８】

表１８

評価項目			実施例						
			１１	１２	１３	１４	１５	１６	１７
画像濃度	ＢＫ		1.44	1.42	1.42	1.45	1.41	1.41	1.46
	Ｃ		1.36	1.34	1.36	1.37	1.33	1.35	1.35
	Ｍ		1.66	1.60	1.66	1.67	1.65	1.65	1.67
	Ｙ		1.26	1.22	1.24	1.27	1.21	1.23	1.38
ベタ均一性			○	○	○	○	○	○	○
表面光沢度（%）（白地部）	75度		８５	８３	８５	８５	８３	８５	８３
	20度		３５	３５	３５	３５	３５	３５	３３
印字部光沢度（%）	75度	BK	８１	８０	８２	８２	８３	８２	８２
		C	８５	８１	８５	８４	８５	８６	８２
		M	８３	８３	８２	８２	８４	８３	８２
		Y	８１	８１	８０	８２	８３	８１	８２
	20度	BK	２３	２２	２３	２３	２３	２３	２３
		C	２７	２５	２６	２６	２６	２５	２５
		M	２３	２３	２２	２４	２２	２３	２２
		Y	２４	２３	２４	２５	２３	２４	２３

【０１１６】
【表１９】

表１９

評価項目			実施例		
			１８	１９	２０
表面光沢度（%）（白地部）	75度		７６	７６	７６
	20度		２６	２６	２６
印字部光沢度（%）	75度	R	７４	７４	７３
		G	７３	７４	７４
		Blu	７３	７４	７４
	20度	R	２４	２４	２３
		G	２４	２３	２３
		Blu	２３	２３	２３

上記の実施例より明かなとおり、本発明の記録媒体では、印字後の印字部においても基紙でのインクの溶媒成分の吸収による膨潤が原因となる基紙表面のウネリや歪みが生じることがないのでより良好な表面光沢度を維持でき、この記録媒体にインクジェット記録を行うことで、銀塩写真に匹敵する程度に、高光沢で、解像度が高く、また発色性の良好な記録画像を得ることができる。

【０１１７】

【発明の効果】本発明によれば、水性インクによる記録、なかでもインクジェット記録における上述の諸要求特性をバランス良く満足し、かつ良好な表面光沢度を有し、しかも、より高い画像濃度での記録が可能な記録媒体及び該記録媒体を用いたインクジェット記録方法を提供することが可能となる。更に、本発明によれば、高濃度、高解像度及び高光沢であり、しかも耐水性、耐湿性が良好な画像を形成するのに適している記録媒体、及び該記録媒体を用いた画像形成方法を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の方法に用い得るインクジェット記録装置のヘッド部のインク流路に沿った縦断面部分図である。

【図２】図１に示したヘッド部の２－２’線における断面図である。

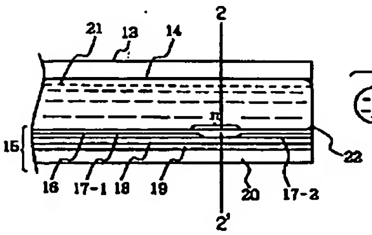
【図３】複数のインク流路を並列配置したマルチヘッドの外観を示す斜視図である。

【図４】本発明の方法に用い得るインクジェット記録装置の概要を示す斜視図である。

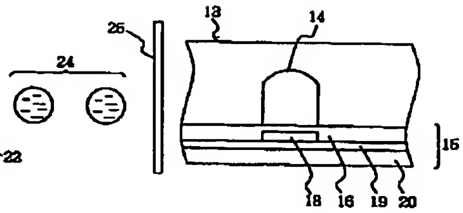
【符号の説明】

１３　記録ヘッド
１４　溝
１５　発熱ヘッド
１６　保護膜
１７－１、１７－２　電極
１８　発熱抵抗体
１９　蓄熱層
２０　基板
２１　インク
２２　吐出口
２４　記録小滴
２５　記録媒体
２６　マルチ溝
２７　ガラス板
２８　発熱ヘッド
５１　給紙部
５２　紙送りローラ
５３　排紙ローラ
６１　ワイピング部材
６２　キャップ
６３　インク吸収体
６４　吐出回復部
６５　記録ヘッド
６６　キャリッジ
６７　ガイド軸
６８　モータ
６９　ベルト

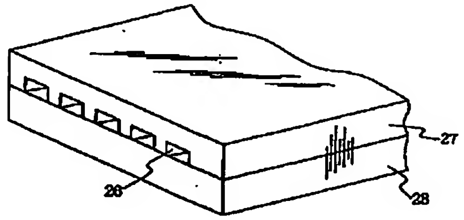
【図１】



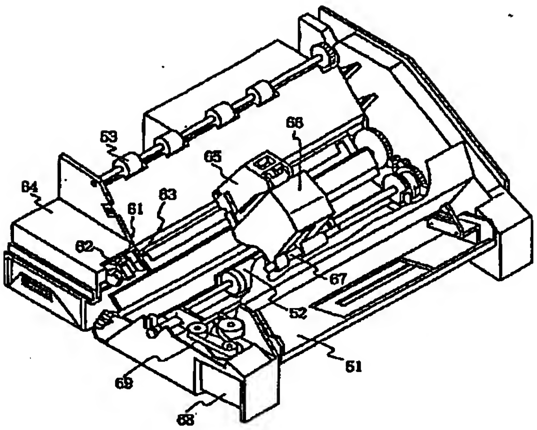
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ		技術表示箇所
Ｄ２１Ｈ　27/00			Ｄ２１Ｈ　5/00	Ｚ	

(31)優先権主張番号　特願平7－143024
(32)優先日　平７(1995)６月９日
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）
(31)優先権主張番号　特願平7－154925
(32)優先日　平７(1995)６月21日
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

(72)発明者　森屋　研一
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　西岡　裕子
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　片山　正人
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内